

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

環境問題が改善され、かつ均一な硬化反応が生じ、さらに耐水性に優れた成形材料組成物、該成形材料組成物を得るのに適した水系樹脂組成物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】

ラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を構成モノマーの少なくとも一種とする、酸価が3 ～100mgKOH/g、エステル化度が150 ～750mgKOH/gの縮重合系樹脂中に、1分半減期温度が90～270℃の油溶性開始剤を含有する熱硬化性水系樹脂組成物、前記縮重合系樹脂、前記油溶性開始剤、有機溶剤、中和剤及び水を含有する組成物から有機溶剤を留去する工程を有する熱硬化性の水系樹脂組成物の製造方法、並びに前記水系樹脂組成物を含有する成形材料組成物。

【選択図】 なし

## 【0063】

表1～2の結果から、実施例1～5で得られた水系樹脂組成物はいずれも、保存安定性、熱硬化性及び耐水性に優れたものであることがわかる。また、実施例1～5で得られた水系樹脂組成物では成形時、成形後のいずれもホルムアルデヒドは検出されず、刺激臭はなかった。

## 【0064】

## 実施例6

ラワン木片を解砕し、ラワンの木粉にしたものを成形用基材とし、ラワン木粉1kgに対して、実施例3の水系樹脂組成物（固形分54重量%）300gをスプレー塗布しながら混合し、成形用木粉とした。

次に、縦10cm×横25cmの型枠に成形用木粉120gを入れて型押しして、成形前駆体を形成し、190℃に加熱したホットプレス機にて、荷重25kgf/cm<sup>2</sup>（2.45MPa）、温度190℃、時間120秒の条件下で成形し、厚さ6mmの木質ボード（中質繊維板（MDF）タイプ）サンプルを作製した。このボードサンプルを、JIS A5905 に準じて評価したところ、曲げ強さが44N/mm<sup>2</sup>であり、十分な強度を有していた。

## 【0065】

## 実施例7

実施例6において、実施例3の水系樹脂組成物（固形分54重量%）300gに、水溶性開始剤として過硫酸カリウム4gを添加して用いた以外は、実施例6と同様にしてボードサンプルを作製し、評価したところ、曲げ強さが47N/mm<sup>2</sup>であり、十分な強度を有していた。

## 【0066】

## 【発明の効果】

本発明の水系樹脂組成物を用いることにより、環境問題が改善され、均一な硬化反応が生じ、耐水性に優れた成形材料組成物及び該成形材料組成物を得るのに適した水系樹脂組成物を得ることができるという優れた効果が奏される。

【表 2】

		実施例 4		実施例 5	比較例 1	
油溶性開始剤	樹脂 (300g)	b (AV=58.4, SV=695)		c (AV=49.1, SV=288)	d (AV=33.3, SV=779)	
	化合物	ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ポリオキシジカ-ポネート	tert-ブチルポリオキシ-2-エチルヘキシルカ-ポネート	tert-ブチルポリオキシ-2-エチルヘキシルカ-ポネート	ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ポリオキシジカ-ポネート	tert-ブチルポリオキシ-2-エチルヘキシルカ-ポネート
	添加量(g)	9	10	12	9	10
	ワックス/添加量 (g)	15フィングラス / 1.8		-	-	
	不飽和結合化合物/添加量 (g)	インフタ酸アリル / 70		70	-	
	有機溶剤/添加量 (g)	メチルエチルケトン / 500		メチルエチルケトン / 500	メチルエチルケトン / 500	
	中和剤/添加量 (g)	水酸化ナトリウム / 13.7		水酸化ナトリウム / 12.6	水酸化ナトリウム / 9.18	
	添加剤/添加量 (g)	ポリオキシエチレンテトラグリセロール(25 重量% 水溶液) / 80		ポリオキシエチレンテトラグリセロール(25 重量% 水溶液) / 80	ポリオキシエチレンテトラグリセロール(25 重量% 水溶液) / 80	
	水(g)	820		820	820	
樹脂分散系		44		46	-	
固形分 (重量%)		420		310	-	
数平均粒径 (nm)		◎		◎	-	
保安定性		◎		◎	-	
熱硬化性		41		43	-	
成形特性		◎		◎	-	
曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )		41		43	-	
耐水性 (50°C, 6時間)		◎		◎	-	

【表 1】

		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
水系樹脂組成物調製の成分	樹脂 (300g)	a (AV=36.4, SV=266)		a (AV=36.4, SV=266)		a (AV=36.4, SV=266)	
	化合物	ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ポロキシジカ-ポネート	1-ブチル-2-エチルヘキシル カ-ポネート	ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ポロキシジカ-ポネート	1-ブチル-2-エチルヘキシル カ-ポネート	ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ポロキシジカ-ポネート	1-ブチル-2-エチルヘキシル カ-ポネート
樹脂分散系	油溶性開始剤	9	10	9	10	9	10
	添加量(g)						
熱硬化性	ワックス/添加量 (g)	-	-	-	-	15フィノックス / 1.8	
	不飽和結合化合物/添加量 (g)	-	-	1-ブチル-2-エチルヘキシル カ-ポネート / 70		1-ブチル-2-エチルヘキシル カ-ポネート / 70	
樹脂成分	有機溶剤/添加量(g)	1-ブチル-2-エチルヘキシル / 500		1-ブチル-2-エチルヘキシル / 500		1-ブチル-2-エチルヘキシル / 500	
	中和剤/添加量(g)	水酸化ナトリウム / 9.7		水酸化ナトリウム / 9.7		水酸化ナトリウム / 9.7	
樹脂成分	添加剤/添加量 (g)	ポリオキシエチレンラウリルエーテル (25 重量% 水溶液) / 80	アセチングリコール化合物(アセチン-1,3-DEH) / 30	ポリオキシエチレンラウリルエーテル (25 重量% 水溶液) / 80	アセチングリコール化合物(アセチン-1,3-DEH) / 30	ポリオキシエチレンラウリルエーテル (25 重量% 水溶液) / 80	アセチングリコール化合物(アセチン-1,3-DEH) / 30
	水(g)	820	820	820	820	820	820
樹脂成分	固形分 (重量%)	44	52	54			
	数平均粒径 (nm)	300	340	370			
樹脂成分	保安定性	◎	◎	◎		◎	
	40°C, 1ヶ月	◎	◎	◎		◎	
熱硬化性	成形体特性	42	45	46			
	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )						
熱硬化性	耐水性 (50°C, 6時間)	○	○	○		○	
	硬化性						

【0062】

物が発生するが、振るともとの状態にもどること、及び「×」は液底に凝集沈殿物が発生し、振ってももとの状態にもどらないことを示す。

【 0 0 5 7 】

〔成形体の作製条件〕

綿を基材として、基材 1 0 0 g に対して上記水系樹脂組成物を固形分として 1 0 0 g とり、基材にスプレー塗布、混合して調製した成形材料組成物をステンレス型枠（3 c m × 1 2 c m）に、固形分として 1 5 g 入れて、熱圧成形機にて、荷重 1 8 k g f / c m<sup>2</sup>、温度 1 9 0 ℃、時間 9 0 秒の条件下で成形し、厚さ 5 m m の成形体を得た。この成形体を用いて、以下の熱硬化特性評価を行い、その結果を表 1 ～ 2 にまとめた。

【 0 0 5 8 】

〔成形体特性〕

成形体特性として、作製した成形体の曲げ強度評価を行った。

曲げ強度は、JIS K 6911に基づいて評価した。

【 0 0 5 9 】

〔成形体の耐水性〕

作製した成形体を 5 0 ℃の水に 6 時間、浸漬後の成形体の外観の状態変化を評価した。表中、「○」は成形体に変化なし、「△」は成形体が部分的に膨潤、又は成形体表面が部分的にスポンジ状になる、「×」は成形体が全体的に膨潤し、スポンジ状になることを示す。

【 0 0 6 0 】

〔臭気評価〕

・成形時

成形時の成形体付近のホルムアルデヒドのガス発生の有無をガス検知管を用いて測定した。

・成形後

得られた成形体をデシケーターに入れ、2 4 時間放置後、デシケーター内のホルムアルデヒドのガスの有無をガス検知管を用いて測定した。

【 0 0 6 1 】

# 【0054】

## 実施例 1

樹脂製造例 1 で得られた樹脂 a 300 g、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート 9 g 及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート 10 g をメチルエチルケトン 500 g に溶解させた後、水酸化ナトリウム 9.7 g を含むイオン交換水 20 g を添加して中和し、攪拌下でイオン交換水 800 g とポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（酸化エチレン平均付加モル数 20 モル）（25 重量%水溶液）80 g を加えた後、減圧下 40℃ でメチルエチルケトンを留去し水分調整をして、熱硬化性の水系ポリエステル樹脂（平均粒径：300 nm、固形分：44 重量%）を得た。

# 【0055】

## 実施例 2～5 及び比較例 1

表 1～2 に示す組成を用いた以外は実施例 1 と同様にして、熱硬化性水系樹脂組成物を得た。得られた各々の水系樹脂組成物の保存安定性、熱硬化性及び耐水性を、以下の方法に基づいて評価した。その結果を表 1～2 に示す。なお、いずれの実施例の場合も熱硬化性評価の際、刺激臭はなかった。また、比較例 1 において、樹脂 d はメチルエチルケトンに完全溶解することができず、水系樹脂を作製することができなかった。また、表中 AV、SV の単位は、mg KOH/g である。なお、実施例 3 で用いたアセチレングリコール化合物は川研ファインケミカル（株）製のアセチレノール EH である。

# 【0056】

## 評価方法

### 〔水系樹脂組成物の保存安定性〕

水系樹脂組成物の保存安定性は、水系樹脂組成物の作製直後、常温で 3 ヶ月間及び 40℃ で 1 ヶ月間保存した後の樹脂の粒径変化の状態及び外観の状態変化の評価から判断した。また、粒径分布はコールターカウンター（COULTER ELECTRONICS 社製；COULTER MODEL N4）で測定した。なお、保存安定性について、表中の「◎」は粒径分布の変化がなく、外観変化もないこと、「○」は粒径分布の変化があるが、外観変化がないこと、「△」は粒径分布が顕著に変化し、液底に沈降

分子量は 3500 であった。これを樹脂 a とする。

【0051】

樹脂製造例 2

エチレングリコール 150 g、ネオペンチルグリコール 31 g、水素化ビスフェノール A 72 g、フマル酸 305 g（酸成分中 79.6 モル%）、無水トリメリット酸 85 g、ハイドロキノン 0.3 g 及び酸化ジブチル錫 1.0 g を樹脂製造例 1 と同様にして反応させ、AV が 58.4 mg KOH/g に達した時、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は淡黄色の固体であり、OHV は 25.4 mg KOH/g、SV は 695 mg KOH/g、Tg は 41.1℃、Tm は 83.9℃、数平均分子量は 2980 であった。これを樹脂 b とする。

【0052】

樹脂製造例 3

ビスフェノール A (PO) 平均 2.2 モル付加物 1050 g、無水マレイン酸 265 g（酸成分中 83.7 モル%）、6-アミノ-n-カプロン酸 20 g、ハイドロキノン 0.6 g 及び酸化ジブチル錫 2.0 g を樹脂製造例 1 と同様にして反応させた。次いで、無水トリメリット酸 57 g を添加し、AV が 49.1 mg KOH/g に達した時、反応を終了した。得られたポリエステルポリアミド樹脂は淡黄色の固体であり、OHV は 46.7 mg KOH/g、SV は 288 mg KOH/g、アミン価は 0.1 mg KOH/g 未満、Tg は 55.7℃、Tm は 96.8℃、数平均分子量は 2960 であった。これを樹脂 c とする。

【0053】

樹脂製造例 4

エチレングリコール 167 g、水素化ビスフェノール A 72 g、無水マレイン酸 265 g（酸成分中 85.7 モル%）、無水トリメリット酸 58 g、ハイドロキノン 0.3 g 及び酸化ジブチル錫 0.8 g を樹脂製造例 1 と同様にして反応させ、AV が 33.3 mg KOH/g に達した時、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は淡黄色の固体であり、OHV は 25.6 mg KOH/g、SV は 779 mg KOH/g、Tg は 29.4℃、Tm は 81.6℃、数平均分子量は 2660 であった。これを樹脂 d とする。

増量剤を用いてもよい。これら上記の剤は、基材と水系樹脂組成物との混合時に添加してもよい。

【0046】

基材の成形材料組成物中における含有量は、成形体の比重及び成形体の強度の観点から、好ましくは1～99.5重量%、さらに好ましくは20～98重量%である。

【0047】

水系樹脂組成物の成形材料組成物中における含有量は、成形体の強度及び成形体の比重の観点から、好ましくは0.5～99重量%、さらに好ましくは2～80重量%である。

【0048】

かかる構成を有する本発明の成形材料組成物を成形する方法としては特に限定はなく、加熱しながらの押圧成形、圧縮成形、積層成形、射出成形、押出成形等の公知の方法を用いることができる。また、成形材料組成物を予熱した後に成形に供しても良い。また、一度成形した後、さらにもう一度成形（2次成形）してもよい。

【0049】

このような方法で得られた成形体は、環境問題を生じずかつ十分な強度を有し、さらに耐水性にも優れているため、自動車内装材、建築材料等に好適に使用することができる。

【0050】

【実施例】

樹脂製造例1

ビスフェノールA（PO）平均2.2モル付加物1050g、フマル酸313g（酸成分中81.8モル%）、ダイマー酸90g、無水トリメリット酸60g、ハイドロキノン0.7g及び酸化ジブチル錫2.1gを窒素気流下にて210℃で攪拌し、AVが36.4mg KOH/gに達した時、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は淡黄色の固体であり、OHVは24.4mg KOH/g、SVは266mg KOH/g、Tgは54.1℃、Tmは97.8℃、数平均

ることができる。

【0040】

かかる方法で得られた水系樹脂組成物の微粒子の平均粒径は、成形体を均一に硬化させるため、好ましくは0.5～5000nm、さらに好ましくは1～1000nmである。なお、その平均粒径は、例えば前記樹脂の分子量、AV、中和度、転相乳化の条件等を変えることによって適宜調整することができる。

【0041】

本発明の水系樹脂組成物には、前記成分の他に、従来公知の各種添加剤、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を配合してもよい。

【0042】

該水系樹脂組成物は、自己分散型であることが好ましいが、界面活性剤を添加してホモミキサー、フィルミックス等の強制攪拌分散機及びアトライター等の乳化機により分散することにより形成したものでもよい。

【0043】

本発明の水系樹脂組成物は、熱硬化性に優れるのみならず、保存安定性、耐熱性、耐水性等に優れたものであり、成形体の原料として有用である。本発明の水系樹脂組成物を基材等に塗布、含浸、スプレーコーティング、フォームコーティング等することにより、成形材料組成物を得ることができる。

【0044】

基材としては、特に限定はなく、ガラス繊維やカーボン繊維等の無機繊維や合成繊維、天然繊維等の有機繊維、シリカ、アルミナ、クレー、炭酸カルシウム、タルク等の無機粉末、パルプ粉、木粉、木片チップ等を使用することができる。

【0045】

また、必要に応じて、触媒、硬化剤、不飽和結合を有するオリゴマーやプレポリマー等の常温個体で低臭気の硬化助剤、架橋促進剤、アミドワックス、合成ワックス、合成ラテックス、脂肪酸金属塩等の離型剤及びタルク、シリカ、炭酸カルシウム、クレー、水酸化アルミニウム等のフィラー、公知の添加剤、充填剤、

【0036】

本発明において、かかる製造方法を用いることで、縮重合系樹脂中に油溶性開始剤が分散して含有された水系樹脂組成物を容易に得ることができるという優れた効果が発現される。

【0037】

なお、本発明に用いられる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等の炭素数3～8のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン（THF）等の炭素数4～8のエーテル系溶剤等が好ましく、アセトン、メチルエチルケトン及びTHFが更に好ましい。有機溶剤の使用量としては、樹脂100重量部に対し有機溶剤100～600重量部であることが好ましい。

【0038】

また、水の使用量としては、樹脂100重量部に対し100～1000重量部であることが好ましい。この場合、水にアセチレングリコール化合物、各種アニオン、ノニオン等の界面活性剤、特に高級アルコール硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩等を樹脂100重量部に対し1～20重量部程度さらに添加すると、微粒子の平均粒径を小さくすることができ、かつ樹脂濃度を高めることができるので好ましい。また、水溶性開始剤として、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の過硫酸化物や2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物等の水溶性アゾ化合物を添加すると、成形時の加熱により、上記化合物からもラジカルが発生することにより熱硬化反応をより促進するので好ましい。上記水溶性開始剤は、基材と水系樹脂組成物との混合時に添加してもよい。

【0039】

また、有機溶剤の留去は、例えば、減圧下30～70℃で行うことが好ましく、有機溶剤の含有量を好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下に調整することが望ましい。また、得られた処理液のpHを6～10となるように調整することがさらに好ましい。pHの調整には、前述の中和剤等を用い

アリル、ヘキサヒドロフタル酸ジアリル、ジアリルフタレートプレポリマー、ジアリルイソフタレートプレポリマー等のジアリル化合物及び 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリル等のトリアリル化合物がより好ましい。

【0032】

また、両末端（メタ）アクリル基を有する化合物としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート等が挙げられ、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等が好ましい。ジビニル基を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等が好ましい。

【0033】

これらの不飽和結合化合物は、単独で又は 2 種以上を混合して使用してもよい。

【0034】

不飽和結合化合物の含有量は、成形体への高強度化、及び耐熱性、耐水性の向上の観点から、樹脂 100 重量部に対し、好ましくは 5～80 重量部、より好ましくは 10～60 重量部である。

【0035】

次に、本発明の水系樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の水系樹脂組成物は、いわゆる転相乳化等により製造される。その例としては、前記樹脂、前記油溶性開始剤、有機溶剤、前記中和剤及び水、要すれば前記ワックス及び／又は不飽和化合物を含有する組成物から有機溶剤を留去する工程を有する製造方法が挙げられる。具体的には、前記樹脂及び前記油溶性開始剤、要すれば不飽和結合化合物を有機溶剤に溶解させ、中和剤及び水、要すればワックスを含有した水や界面活性剤等を加えた後、有機溶剤を留去して水系に転相することが好ましい。転相は、水を加えた時に起こってもよいが、安定な分散液を得る観点から、有機溶剤の留去中に起こるようにすることがより好ましい。

1 当量に対して、0.8～1.4 当量が好ましい。尚、中和剤は、そのまま使用してもよいが、極少量の水に希釈、溶解して使用してもよい。

【0027】

樹脂の水系樹脂組成物中における含有量は、成形加工方法により異なるが、必要とする強度と分散体の安定性のバランスから、好ましくは5～60重量%、より好ましくは15～60重量%であり、更に好ましくは25～60重量%である。

【0028】

また、水系樹脂組成物は、成形時における成形機と成形体との離型性の向上及び成形体の耐水性向上の観点から、更にワックスを含有することが好ましい。ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、カルナウバワックス及びそれらのエマルジョン等が挙げられる。

【0029】

ワックスの水系樹脂組成物中における含有量は、成形時における成形機と成形体との離型性及び成形体の耐水性の観点から、好ましくは0.05～10重量%、さらに好ましくは0.1～5重量%である。

【0030】

本発明の水系樹脂組成物は、さらにラジカル重合可能な不飽和結合を2つ以上有する化合物（以下、不飽和結合化合物ともいう）を含有していてもよい。

【0031】

本発明に用いられる不飽和結合化合物としては、両末端（メタ）アクリル基を有する化合物、アリル基を有する化合物及びジビニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。これらの中では、水系樹脂組成物を含有する成形材料組成物を加熱硬化する際、硬化前の加熱された状態では、縮重合系樹脂と相溶し、樹脂の融点を降下させる作用を有し、且つ、樹脂の融点降下に伴う高反応性及び不飽和結合量アップに伴う架橋密度アップによる硬化後の成形体の強度向上、水系樹脂組成物の保存安定性、成形時の臭気等の観点から、アリル基を含有する化合物が好ましい。具体的には、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジ

かかる方法で得られる樹脂のJIS K 0070に基づくAVは、3～100 mg KOH/g、好ましくは10～70 mg KOH/gである。AVが3 mg KOH/g未満では安定な水系分散体を得られず、100 mg KOH/gを越えると樹脂が水溶性となり、油溶性開始剤との相溶性も低下する。なお、このAVの調整は、原料の酸成分/ポリオール成分のモル比、反応時間等を調整することにより行うことができる。

#### 【0023】

また、JIS K 0070に基づくSVで示されるエステル化度は、150～750 mg KOH/g、好ましくは250～600 mg KOH/g、さらに好ましくは250～300 mg KOH/gである。SVが150 mg KOH/g未満では樹脂構成モノマーとしての不飽和ジカルボン酸量が少なくなり、熱硬化後の強度が弱くなり、750 mg KOH/gを越えると水との親和性が強すぎ、樹脂を硬化させても水に曝されると膨潤して強度が低下する。なお、このSVの調整は、酸成分及びポリオール成分の分子量、比率等を調整することにより行うことができる。

#### 【0024】

また、JIS K 0070に基づく水酸基価(OHV)は、好ましくは1～50 mg KOH/gである。また、該樹脂のT<sub>g</sub>(示差走査熱量計による測定)は0～100℃、T<sub>m</sub>(フローテスター法による測定)は30～180℃及び数平均分子量(GPC法によりポリスチレン換算した値)は1000～50000であることが好ましい。また、該樹脂がポリエステルポリアミドである場合、該樹脂のASTM D2073に基づくアミン価は10 mg KOH/g以下であることが望ましい。

#### 【0025】

また、樹脂のカルボキシル基は、少なくとも一部が中和されている必要があり、例えば、該樹脂の溶液に中和剤を添加し中和物とする。

#### 【0026】

中和剤は、カルボキシル基をイオン化するものであれば特に限定がないが、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の水酸化物及び各種アミン類、特にアルカリ金属の水酸化物であり、その使用量は、該樹脂中のカルボキシル基

及び耐水性の点よりビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

【0017】

ポリオール成分と酸成分との縮重合は、公知の方法、例えば、ポリオール成分と酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180～250℃の温度で行えばよく、その終点は分子量の参考となる軟化点（ $T_m$ ）、AV等の追跡により決定すればよい。

【0018】

なお、ポリオール成分と酸成分とのモル比は、該ポリエステルAV、数平均分子量及びガラス転移点（ $T_g$ ）等の値により適宜決定すればよいが、1：0.6～1：1.5（ポリオール成分：酸成分）であることが好ましい。

【0019】

また、この縮重合の際に、酸化ジブチル錫等のエステル化触媒、ハイドロキノモノメチルエーテル等の重合禁止剤等の添加剤を適宜使用できる。

【0020】

本発明に用いられるポリエステルポリアミドは、公知の方法、例えば、前記ポリエステルの製造に用いた酸成分及び前記ポリオールを含む成分中に、アミン誘導体を添加して縮重合することにより、製造することができる。アミン誘導体としては、特に限定はなく、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、キシリレンジアミン等のポリアミン；メチルグリシン、トリメチルグリシン、6-アミノカプロン酸、 $\delta$ -アミノカプリル酸、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のアミノカルボン酸；並びにプロパノールアミン等のアミノアルコールが挙げられ、有機溶剤への溶解性の点よりメチルグリシン、トリメチルグリシン及び6-アミノカプロン酸が好ましい。

【0021】

ポリエステルポリアミド中における、ポリオール成分、酸成分及びアミン誘導体のモル比は、前記ポリエステルの場合と同様に、該ポリエステルポリアミドのAV、数平均分子量及び $T_g$ 等の値により、適宜決定すればよい。

【0022】

る水系樹脂組成物の製造の容易度、各種基材との接着性、ホルマリンを原料として用いないという観点より、ポリエステル及びポリエステルポリアミドが好ましい。

#### 【0012】

本発明に用いられるポリエステルは、例えば、酸成分をポリオール成分と縮重合させることにより製造することができる。

#### 【0013】

酸成分としてのラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸及びそれらの無水物が挙げられ、好ましくはマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸及び無水テトラヒドロフタル酸であり、その含有量は酸成分の20～100モル%が好ましく、50～100モル%がより好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いられる他の酸成分としては、特に限定はなく、例えば下記の多価カルボン酸又はその誘導体を用いることができる。

#### 【0015】

多価カルボン酸又はその誘導体としては、特に限定はないが、好ましくは炭素数4～40の二価及び三価の非ラジカル反応性カルボン酸が用いられ、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸( $C_4 \sim C_{20}$ )、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の二価カルボン酸、及び1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸等の三価カルボン酸、その無水物、その低級アルキルエステル( $C_1 \sim C_4$ )が挙げられる。

#### 【0016】

ポリオール成分としては、特に限定はなく、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、1, 6-ヘキサジオール等の炭素数2～10の脂肪族ポリオール又はビスフェノールA、水素化ビスフェノールA等の芳香族系ポリオール及びそれらのアルキレン( $C_2 \sim C_3$ )オキサイド付加物( $n = 2 \sim 10$ )が挙げられ、特には耐熱性

、4℃]、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート〔142.0℃〕、ジクミルパーオキサイド〔175.2℃〕、2,5-ジメチル-2,5-ジ( *t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン〔179.8℃〕、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド〔185.9℃〕、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〔134.0℃〕、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート〔92.1℃〕、*t*-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート〔130.0℃〕、1,1-ジ( *t*-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン〔151.0℃〕等である。

#### 【0008】

アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル〔1分半減期温度(以下、同じ):116.0℃〕、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル〔119.0℃〕、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル〔104.0℃〕、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカーボニトリル〔141.0℃〕、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート〔119.0℃〕、1,1'-アゾビス-(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)〔111.0℃〕等が挙げられる。

#### 【0009】

これらの油溶性開始剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0010】

油溶性開始剤の含有量は、成形する材料に要求される硬化速度及び成形体の強度と水系樹脂組成物の保存安定性とのバランスの観点から、樹脂100重量部に対し、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部である。

#### 【0011】

本発明に用いられる樹脂(縮重合系樹脂)は、ラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を構成モノマーの少なくとも一種とする、酸価(AV)が3~100mg KOH/g、エステル化度(SV)が150~750mg KOH/gのものであればよく、具体的には、水系分散体であ

本発明の水系樹脂組成物は、水媒体中に樹脂粒子が分散している系であり、特定の酸価及びエステル化度を有し水分散している縮重合系樹脂微粒子中に前記油溶性開始剤を含有している点に大きな特徴がある。かかる油溶性開始剤及び不飽和結合化合物を含有する水系樹脂組成物を成形材料組成物に用いた場合、樹脂微粒子は成形基材に均一に含浸、塗布、混合、付着することができるので、該成形材料組成物を成形（熱プレス）すると、縮重合系樹脂微粒子中の油溶性開始剤からラジカルが発生し、樹脂及び不飽和結合化合物の不飽和結合と重合反応することによって、成形材料組成物全体で効率よく均一な熱硬化反応が起こり、均一な強度の成形体を得られるという優れた効果が発現される。また、ワックスを含有していることで、成形時における成形機と成形体との離型性が向上し、かつ、成形体の耐水性が向上するという優れた効果が発現される。また、不飽和結合化合物を含有していることで、熱硬化後の樹脂の架橋密度が高くなり、強度が高く、耐熱性や耐水性に優れた水系樹脂組成物を得られるという効果が発現される。

#### 【0006】

本発明に用いられる油溶性開始剤としては、1分半減期温度が90～270℃、好ましくは90～200℃である開始剤であれば特に限定はなく、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤等が挙げられるが、高い反応性を有する有機過酸化物が好ましい。

#### 【0007】

有機過酸化物としては、ケトンパーオキシサイド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキシサイド類、ジアルキルパーオキシサイド類、ジアシルパーオキシサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類等が挙げられ、活性酸素量が多く、活性化エネルギーの小さいものが好ましい。好ましい具体例は、ラウロイルパーオキシサイド〔1分半減期温度（以下、同じ）：116.4℃〕、1,1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン〔147.1℃〕、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン〔149.0℃〕、*t*-ブチルパーオキシラウレート〔159.4℃〕、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート〔158.8℃〕、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート〔161

公報)で成形したものが多く使用されているが、ホルマリンが発生する問題がある。また、スチレン等の重合性単量体に不飽和ポリエステル樹脂、有機過酸化物を溶解したもの(特開平10-36653号公報)、不飽和ポリエステル樹脂と有機過酸化物を単に混合したもの(特開昭52-63286号公報)等を用い成形加工されているが、単量体の臭気があったり、均一な硬化反応が起こりにくい等の問題点がある。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、環境問題が改善され、かつ均一な硬化反応が生じ、さらに耐水性に優れた成形材料組成物、該成形材料組成物を得るのに適した水系樹脂組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

〔1〕 ラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を構成モノマーの少なくとも一種とする、酸価が $3 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、エステル化度が $150 \sim 750 \text{ mg KOH/g}$ の縮重合系樹脂中に、1分半減期温度が $90 \sim 270^\circ\text{C}$ の油溶性開始剤を含有する熱硬化性水系樹脂組成物(以下、水系樹脂組成物という)、

〔2〕 ラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を構成モノマーの少なくとも一種とする、酸価が $3 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、エステル化度が $150 \sim 750 \text{ mg KOH/g}$ の縮重合系樹脂(以下、樹脂という)、1分半減期温度が $90 \sim 270^\circ\text{C}$ の油溶性開始剤、有機溶剤、中和剤及び水を含有する組成物から有機溶剤を留去する工程を有する熱硬化性の水系樹脂組成物の製造方法、並びに

〔3〕 前記〔1〕記載の水系樹脂組成物を含有する成形材料組成物、に関する。

### 【0005】

#### 【発明の実施の形態】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を構成モノマーの少なくとも一種とする、酸価が 3～100 mg KOH/g、エステル化度が 150～750 mg KOH/g の縮重合系樹脂中に、1 分半減期温度が 90～270℃の油溶性開始剤を含有する熱硬化性水系樹脂組成物。

【請求項 2】 更にワックスを含有する請求項 1 記載の熱硬化性水系樹脂組成物。

【請求項 3】 更にラジカル重合可能な不飽和結合を 2 つ以上有する化合物を含有する請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性水系樹脂組成物。

【請求項 4】 ラジカル重合可能な不飽和結合を有する不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物を構成モノマーの少なくとも一種とする、酸価が 3～100 mg KOH/g、エステル化度が 150～750 mg KOH/g の縮重合系樹脂、1 分半減期温度が 90～270℃の油溶性開始剤、有機溶剤、中和剤及び水を含有する組成物から有機溶剤を留去する工程を有する熱硬化性の水系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 いずれか記載の水系樹脂組成物を含有する成形材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性の水系樹脂組成物、その製造方法及び該水系樹脂組成物を含有する成形材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車内装材や建築材料等に用いられる成形体として、繊維、木材等の基材をフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等の接着剤（特開平 7-1666 号

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0586

【提出日】 平成11年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/04

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 佐久間 正

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

    【氏名】 河辺 邦康

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9909457

【ブルーフの要否】 要

JP00/01444

PCT/JP 00/01444

10.03.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 28 APR 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月13日

EU

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第259470号

出 願 人

Applicant (s):

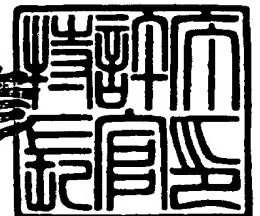
花王株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025906